
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 15
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VI

Warszawa–Opole 2013

ANNA JAROCKA*
EWELINA ŚLĘZAK**

Instrumentalna metoda oznaczania całkowitej zawartości fosforu w popiele lotnym

Słowa kluczowe: popiół lotny, fosfor, kolorymetria, błękit molibdenowy, spektrofotometr UV-VIS.

Nowelizacja normy PN-EN 450-1:2012 wprowadza liczne zmiany dotyczące częstotliwości oraz metod badań dla popiołów lotnych stosowanych do produkcji betonu. Zmiany te dotyczą m.in. oznaczenia całkowitej zawartości fosforu, który należy oznaczać według ISO 29581-2 – Cement-Test methods. Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence (metoda referencyjna). Dzięki temu, że norma PN-EN 450-1:2012 pozwala na zastosowanie metod własnych, postanowiono przygotować alternatywną metodę badawczą oznaczenia całkowitej zawartości fosforu w popiele lotnym. Opracowano metodę kolorymetryczną wykorzystującą powstawanie barwnego kompleksu fosfomolibdenianu antymonu, który w reakcji z kwasem askorbinowym (jako reduktorem) tworzy kompleks błękitu molibdenowego, a zawartość fosforu wyznacza się spektrofotometrycznie, na podstawie absorbancji kompleksu przy długości fali 880 nm, przeliczając zgodnie ze wzorem zawartym w opracowanej instrukcji jako procent masy P_2O_5 .

Przygotowana metoda została doświadczalnie potwierdzona i udokumentowana na podstawie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione wszelkie aspekty gwarantujące poprawność wyniku.

1. Wstęp

Jedną z podstawowych analiz dla popiołu lotnego do betonu według normy PN-EN 450-1:2009 – Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności [1] było dotychczas oznaczenie rozpuszczalnych w wodzie fosforanów (jako P_2O_5), których zawartość nie powinna przekraczać 100 mg/kg popiołu. Oznaczenie to jest pracochłonne i nie zawsze daje powtarzalne wyniki.

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, a.jarocka@icimb.pl

** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.slezak@icimb.pl

Wymaganie to uznawano za spełnione dla popiołów lotnych otrzymanych przez spalanie wyłącznie pyłu węglowego.

W grudniu 2012 r. weszło w życie nowe wydanie normy PN-EN 450-1. Wprowadzono w niej szereg zmian i ograniczeń, jeśli chodzi o badania popiołu lotnego. Nowe wydanie normy zakłada, że oznaczenie rozpuszczalnych fosforanów należy badać tylko w okresie początkowej produkcji popiołów lotnych otrzymanych ze współspalania w nowych instalacjach. Natomiast w późniejszym czasie produkcji popiołów lotnych bada się w nich zawartość fosforu całkowitego (P_2O_5), która nie powinna być większa niż 5,0%. Popiół lotny otrzymany wyłącznie przez spalanie pyłu węglowego uważa się za spełniający to wymaganie.

Według normy PN-EN 450-1:2012 [2] zawartość fosforu całkowitego powinna być oznaczana zgodnie z normą ISO 29581-2 – Cement-Test methods. Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence [3]. W przywołanej normie opisana jest metoda referencyjna. Jeżeli laboratorium nie ma możliwości przeprowadzenia badania metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (XRF), może stosować inne metody pod warunkiem, że uzyskane wyniki są równoważne z tymi uzyskanymi metodą wzorcową. Krótko mówiąc, metoda taka musi zostać zwalidowana.

Według normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących [4], walidacja metod badawczych stosowanych w laboratoriach jest potwierdzeniem, przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione szczególne wymagania dotyczące konkretnie zamierzonego zastosowania.

Celem pracy była walidacja wybranej metody oznaczania całkowitej zawartości fosforu, którą przeprowadzono na podstawie parametrów stanowiących elementy walidacji procedur analitycznych oraz zgodnie z zasadami normy PN-EN ISO/IEC 17025 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.

2. Wybór i charakterystyka metody oznaczenia fosforu w popiele lotnym

Walidacja jest zawsze kompromisem pomiędzy kosztami, ryzykiem (ryzykiem popełnienia błędu) i możliwościami technicznymi [5].

Badanie popiołu lotnego klasycznymi metodami chemicznymi jest często bardzo czaso- i pracochłonne, analitycznie trudne, a wykorzystywane odczynniki dodatkowo niekorzystnie oddziałują na środowisko. Laboratorium opracowując własną instrukcję badawczą zwracało uwagę na czasochłonność oraz ekonomię metody; skupiło się na dwóch normach, na bazie których opracowano własną instrukcję badawczą:

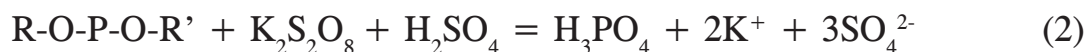
- PN-86/G-04528/11 – Węgiel kamienny i brunatny – Oznaczanie składu chemicznego popiołu: oznaczanie zawartości fosforu [6];
- PN-EN ISO 6878:2006 – Jakość wody – Oznaczanie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu [7].

Opracowana została metoda kolorymetryczna, która polega na roztworzeniu próbki popiołu lotnego poprzez mineralizację w mieszaninie kwasu siarkowego i fluorowodorowego, a następnie przeprowadzeniu związków fosforoorganicznych oraz jonów o innej strukturze obecnych w badanej próbce do kwasu ortofosforowego (1) i (2). Następnie jon diwodorofosforanowy (V) (H_2PO_4^-) tworzy z trójtlenkiem molibdenu, w środowisku kwaśnym, żółty związek kompleksowy (3), który z kolei jest redukowany działaniem kwasu askorbinowego do intensywnie niebieskiego błękitu molibdenowego. Intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości fosforanów [8].



O

||



|

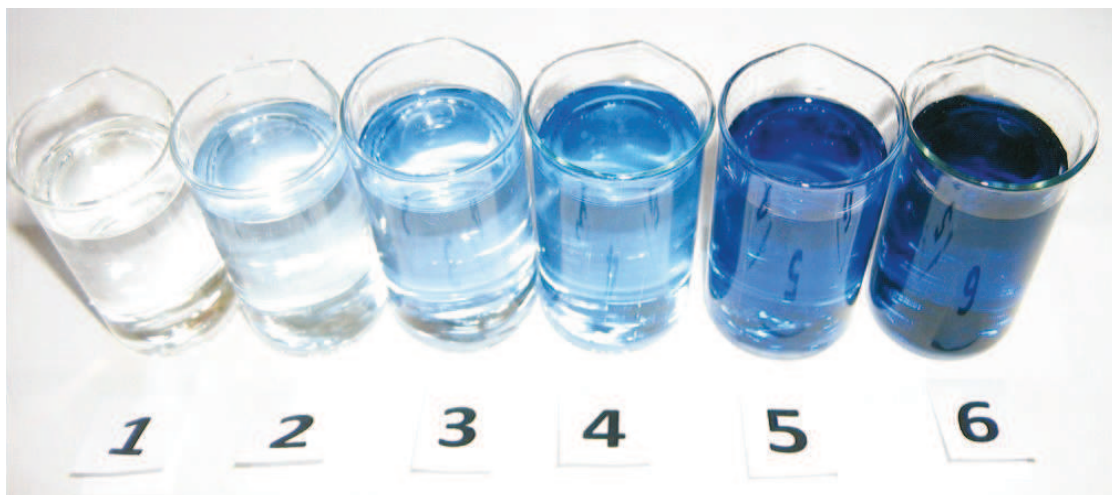
O-H



Wartość absorbancji próbki określa się spektrofotometrycznie (spektrofotometr UV-VIS) przy długości fali 880 nm, a całkowitą zawartość fosforu przelicza się zgodnie z instrukcją jako P_2O_5 wyrażony w procencie masy.

Opracowana metoda kolorymetryczna charakteryzuje się wysoką czułością i jest typową procedurą opartą na utworzeniu barwnego kompleksu, którego absorbancja w sposób liniowy zależy od ilości zawartego fosforu w badanej próbce analitycznej.

Kompleks jest wrażliwy na działanie promieni słonecznych, dlatego należy ściśle kontrolować czas od momentu dodania stosowanych odczynników, powodujących reakcję kompleksową, zgodnie z instrukcją badawczą. Wpływ czasu na intensywność zabarwienia roztworu molibdenowego przedstawiono na rycinie 1 [8].



Ryc. 1. Wpływ działania promieni słonecznych na roztwór kwasu molibdenowego w czasie:
1 – 0 min, 2 – 5 min, 3 – 10 min, 4 – 20 min, 5 – 30 min, 6 – 40 min [8]

2.1. Uzyskane wyniki badań

Przedmiotem badań była całkowita zawartość fosforu (w przeliczeniu na P_2O_5) w próbkach popiołu lotnego.

W wypracowanej metodzie wykorzystano następujące materiały:

- spektrofotometr UV-VIS „Helios δ ”, długość fali $\lambda = 880$ nm,
- certyfikowany materiał odniesienia,
- wytypowano dwie próbki popiołu lotnego o różnej zawartość fosforu (niska i wysoka zawartość),
- zorganizowano badania porównawcze w celu sprawdzenia opracowanej metody z metodą referencyjną (XRF),
- podstawowy sprzęt laboratoryjny (waga analityczna, szkło, itd.),
- roztwory wzorcowe (stanowiące w chemii analitycznej roztwory pojedynczych substancji lub ich mieszanin),
- odczynniki chemiczne o stopniu czystości cz.d.a.

Do kontroli wypracowanej metody wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia (wyniki patrz tab. 1) oraz wytypowano dwa popioły lotne o różnej zawartości fosforu (wyniki patrz tab. 2), aby zweryfikować powtarzalność wyników pomiaru przy różnych zakresach oznaczalności.

Dzięki uzyskanym rezultatom wyznaczono podstawowe parametry walidacji metody:

- liniowość krzywej kalibracyjnej oraz zakres metody,
- granicę wykrywalności (LOD),

- granicę oznaczalności (LOQ),
- poprawność i precyzję,
- odzysk,
- analizę niepewności metody.

Tabela 1

Zawartość fosforu całkowitego (jako P_2O_5) w % masy uzyskane dla certyfikowanego materiału odniesienia

Numer analizy	Uzyskany wynik (x_i) [%]	Odzysk (R) [%]	Dokładność metody	
			poprawność (błąd względny) [%]	precyzja (CV) [%]
1	1,17	98	1,68	2,56
2	1,15	97	3,36	2,61
3	1,17	98	1,68	2,56
4	1,13	95	5,04	2,65
5	1,18	99	0,84	2,54
6	1,17	98	1,68	2,56
7	1,24	104	4,20	2,42
8	1,18	99	0,84	2,54
9	1,22	103	2,52	2,46
10	1,15	97	3,36	2,61
11	1,18	99	0,84	2,54
12	1,20	101	0,84	2,50
13	1,18	99	0,84	2,54
14	1,15	97	3,36	2,61
15	1,17	98	1,68	2,56
16	1,25	105	5,04	2,40
17	1,23	103	3,36	2,44
18	1,17	98	1,68	2,56
19	1,15	97	3,36	2,61
20	1,19	100	0,00	2,52
21	1,17	98	1,68	2,56
22	1,17	98	1,68	2,56
Średnia wartość x_i	1,18	99 (95–105)	2,25	2,54
Wartość przypisana CRM	1,19	–	–	–
Odchylenie standardowe powtarzalności SD	0,03	–	–	–
Granica powtarzalności $r = 2,8 \cdot SD$	0,08	–	–	–

Źródło: Badania własne.

Tabela 2

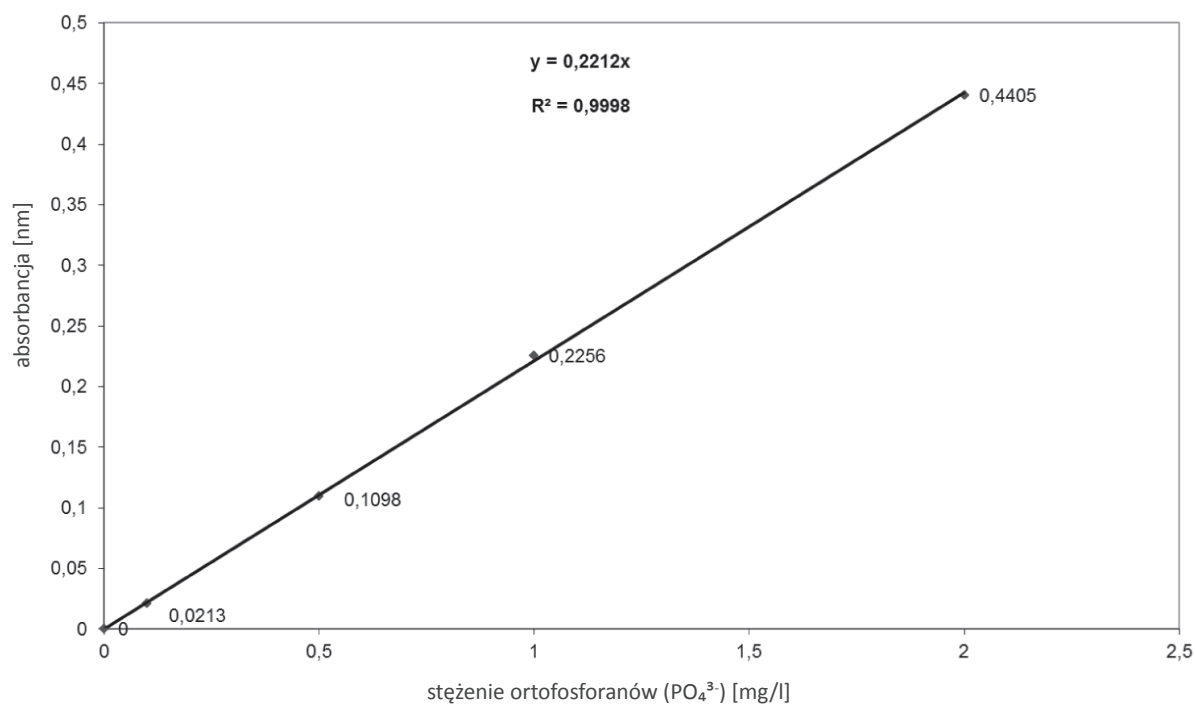
Zawartość fosforu całkowitego (jako P_2O_5) w % masy dla dwóch wytypowanych próbek popiołu lotnego

Numer analizy	Próbka nr 1		Próbka nr 2	
	seria 1 (powtórzenie 1)	seria 2 (powtórzenie 2)	seria 1 (powtórzenie 1)	seria 2 (powtórzenie 2)
1	0,08	0,11	11,41	11,35
2	0,13	0,13	11,45	11,42
3	0,10	0,09	11,27	11,38
4	0,11	0,10	11,37	11,34
5	0,15	0,13	11,41	11,40
6	0,10	0,12	11,31	11,39
7	0,12	0,11	11,41	11,37
8	0,12	0,14	11,34	11,38
9	0,10	0,11	11,41	11,35
10	0,13	0,13	11,48	11,45
Średnia wartość x_i	0,12		11,38	
Odchylenie standardowe powtarzalności SD	0,02		0,05	
Granica powtarzalności $r = 2,8 \cdot SD$	0,06		0,14	

Źródło: Badania własne.

Zakres roboczy zawartości fosforu całkowitego w próbkach popiołu lotnego określono na podstawie dolnej i górnej granicy związanej z zakresem krzywej kalibracji spektrofotometru [9].

W przygotowaniu krzywej kalibracji wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia i zastosowano metodę serii wzorców, czyli roztworów o ustalonych stężeniach jonów PO_4^{3-} (poprzez dodatek wzorca). Krzywą kalibracji przedstawiono na rycinie 2.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Krzywa kalibracyjna dla oznaczenia stężenia ortofosforanów w popiele lotnym

Granica wykrywalności i oznaczalności

Granica wykrywalności (LOD), będąca najmniejszą ilością lub stężeniem substancji możliwą do wykrycia za pomocą danej metody analitycznej z określonym prawdopodobieństwem, została wyznaczona na podstawie analizy „ślepych próbek” i wyniosła 0,028%.

Granica oznaczalności (LOQ), która jest najniższą wartością jaką można oznaczyć daną metodą analityczną z akceptowalną dokładnością i precyzją, została ustalona jako trzykrotność wartości LOD. Granica oznaczalności P₂O₅ wyniosła zatem 0,084%. Po zaokrągleniu tego wyniku laboratorium przyjmuje granicę oznaczalności na poziomie 0,1% P₂O₅.

Dokładność metody (poprawność i precyzja)

Poprawność określa jak blisko wartości prawdziwej znajduje się średnia wartość szeregu wyników. Poprawność wyznaczono na podstawie analizy materiału CRM, korzystając ze wzoru:

$$B_{wzg} = \frac{x_i - u}{u} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:

B – wielkość błędu,

x_i – wartość średnia badanej próbki,

u – wartość certyfikowanego materiału odniesienia.

Precyzja jest parametrem wyznaczonym na podstawie analizy materiału CRM, korzystając ze wzoru:

$$CV = \frac{SD}{x_i} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie:

CV – współczynnik zmienności,

x_i – wartość średnia badanej próbki,

SD – odchylenie standardowe powtarzalności.

Odzysk

Odzysk oznacza procent rzeczywistego stężenia substancji „odzyskanej” w czasie procedury analitycznej. Laboratorium badało odzysk na podstawie próbki certyfikowanego materiału odniesienia, korzystając ze wzoru:

$$\text{odzysk} = \frac{x_i}{u} \cdot 100\% \quad (6)$$

gdzie:

x_i – wartość średnia badanej próbki,

u – wartość certyfikowanego materiału odniesienia.

Wartości uzyskanych odzysków zawarte są w tabeli 1 i kształtują się w granicach 95–105%.

Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że wartość procentowa odzysku zależy od zakresu stężeń analitu. W tabeli 3 podano akceptowany średni odzysk metody badawczej zgodnie z wytycznymi AOAC (ang. Association of Official Analytical Chemists) [10–11]. Z poniższych danych wynika, że uzyskiwane przez laboratorium odzyski są na akceptowalnym poziomie.

Tabela 3

Akceptowany średni odzysk [%] [10]

Stężenie analitu	Średni odzysk analitu
100	98–102
10	98–102
1	97–103
0,01	95–105
0,001	90–107
0,0001	80–110

Badania porównawcze

W celu zweryfikowania przygotowanej metody badawczej laboratorium uczestniczyło w badaniach PT/ILC, które miały na celu porównanie wiarygodności opracowanej metody w odniesieniu do metodyki referencyjnej. Rezultaty analiz laboratorium były zadowalające. Wyniki laboratorium zostały ocenione na podstawie wskaźnika z-score, który został wyznaczony na podstawie normy PN-EN 17043 [12] (patrz tab. 4).

Tabela 4

Wyniki badań PT/ILC

Numer analizy	Zawartość P ₂ O ₅ [% masy]	
	wyniki badań laboratorium Zakładu Inżynierii Materiałowej	wynik z badań międzylaboratoryjnych (wartość przypisana)
1	1,24	1,25
2	1,21	
3	1,25	
4	1,27	
5	1,24	
6	1,28	
7	1,19	
8	1,24	
9	1,23	
10	1,28	
11	1,29	
12	1,22	
13	1,27	
Średnia wartość \bar{x}_i	1,24	
Wskaźnik z-score (uzyskany przez Zakład Inżynierii Materiałowej wynik z badań PT/ILC)	- 0,33	

Źródło: Badania własne.

3. Podsumowanie opracowanej metody

Opracowana instrumentalna metoda badawcza jest klasyczną metodą kolorymetryczną, polegającą na przeprowadzeniu wszystkich form fosforu w ortofosforany i spektrofotometrycznym określeniu stężenia na podstawie absorbancji. Następnie zgodnie z instrukcją wypracowaną przez laboratorium przelicza się zawartość ortofosforanów na całkowitą zawartość fosforu (jako P_2O_5) w procencie masy.

Na podstawie określonych i założonych parametrów stwierdzono, że przygotowana metoda badawcza jest wiarygodna, co potwierdziły m.in. badania porównawcze.

Laboratorium jest jednostką w pełni przygotowaną do badań kontrolnych, w zakresie oznaczenia całkowitej zawartości fosforu w popiele lotnym według PN-EN 450-1:2012, które zostały potwierdzone uzyskaniem pozytywnej oceny Polskiego Centrum Akredytacji.

Literatura

- [1] PN-EN 450-1:2009 – Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [2] PN-EN 450-1:2012 – Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [3] ISO 29581-2 – Cement – Test methods. Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence.
- [4] PN-EN ISO/IES 17025:2005 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- [5] B u l s k a E., *Metrologia chemiczna: sztuka prowadzenia pomiarów*, Wydawnictwo Malmut, Warszawa 2008.
- [6] PN-86/G-04528/11 – Węgiel kamienny i brunatny – Oznaczanie składu chemicznego popiołu: oznaczanie zawartości fosforu.
- [7] PN-EN ISO 6878:2006 – Jakość wody – Oznaczanie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.
- [8] W i e c z o r e k A. *Oznaczanie zawartości fosforu w etanolu, jako komponencie benzyny silnikowej*, „Nafta, Gaz” 2010, nr 12, s. 1183–1189.
- [9] K u r a n t o w i c z M., Wzorcowanie wewnętrzne – krzywa kalibracyjna a wymagania DA-06. Wskazówki praktyczne w nadzorze na wpib. Materiał szkoleniowy POL-EKO. Aparatura Sp.j., dokument w posiadaniu auterek.
- [10] <http://www.aoac.org> (8.09.2013).
- [11] M i c h a l s k i R., M y t y c h J., *Przewodnik po akredytacji laboratoriów badawczych według normy PN-EN ISO/IEC 17025*, Wydawnictwo ELAMED, Katowice 2011.
- [12] PN-EN ISO/IEC 17043:2011 – Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości.

ANNA JAROCKA
EWELINA ŚLĘZAK

THE INSTRUMENTAL METHOD OF DETERMINATION OF TOTAL PHOSPHORUS CONTENT IN FLY ASH

Keywords: fly ash, phosphorus, colorimetry, molybdenum-blue, UV-VIS spectrophotometer.

The amendment to the standard PN-EN 450-1:2012 introduces a number of changes in the frequency and test methods for fly ash used in concrete. These changes relate, among others to indication of the total phosphorus content, which should be measured according to ISO 29581-2 – Cement – Test methods. Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence (reference method). Thanks to the PN-EN 450-1:2012 allows the use of own methods, decided to prepare an alternative test method for determination of total phosphorus content in fly ash. The developed method is a colorimetric method utilizing the formation of a colored complex of antimony phosphomolybdate, which is in reaction with ascorbic acid (as a reductor) forms a complex of molybdenum blue, and the phosphorus content is determined by spectrophotometry by the absorbance of the complex at 880 nm, converting in the format set in the instructions as % by mass of P_2O_5 .

Prepared method was experimentally confirmed and documented on the basis of impartial evidence, that all aspects ensuring the correctness of the result were fulfilled.